

学校编码: 10384

密级_____

学号: 20720091150029

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

Zr-Cu-X(Al, Ni)三元合金相平衡的实验测定及其非晶合金的制备与表征

**Experimental Determination of Phase Equilibria and
Preparation and analysis of amorphous alloys in the
Zr-Cu-X(Al, Ni) ternary systems**

涂少波

指导教师姓名: 王 翠 萍 教 授

专 业 名 称: 材料物理与化学

论文提交日期: 2012 年 5 月

论文答辩日期: 2012 年 5 月

2012 年 5 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘 要

锆基非晶合金具有高强度、高硬度、耐腐蚀及抗氧化等特点，通常作为结构材料、微型组件以及耐蚀材料，广泛应用于机械、化工、航空、航天和能源等工业领域。作为下一代高强度合金的有力竞争者，锆基非晶合金的快速发展意义重大。相图是材料设计的重要理论基础，在非晶成分设计中发挥着重要作用，因此，开展锆基非晶合金体系相图的实验测定，对实现锆基非晶成分的精确设计具有重要理论价值。本论文主要采用合金法首次实验测定了 Zr-Cu-Al 和 Zr-Cu-Ni 在不同温度时全成分范围内的等温截面相图。在此基础上利用本研究所获得的实验相图优化合金成分设计，利用冷却辊急冷法制备了锆基非晶薄带并对其性能加以表征，本研究所取得的主要研究成果如下：

(1) 首次实验测定了 Zr-Cu-Al 三元系在 1000℃ 和 1100℃ 时的等温截面相图，本研究首次在该体系 1100℃ 等温截面相图富 Cu 侧发现新的三元化合物 τ_{10} 。同时，在 1100℃ 等温截面相图的富 Zr 侧出现液相区。

(2) 实验测定了 Zr-Cu-Ni 三元系在 1000℃ 和 1100℃ 时的等温截面相图，在该两个等温截面中在 Zr-Cu 侧均出现较大的液相区，在 1000℃ 时，在富 Zr 侧存在连续固溶体相 $Zr_2(Cu,Ni)$ 。

(3) 基于 Zr-Cu 二元合金相图，在共晶点附近选择合金成分，利用急冷技术制备 Zr-Cu 二元系带状非晶并进行表征，从而对该二元系合金的非晶形成能力进行探索。基于本研究所获得的 Zr-Cu-Al 三元 1100℃ 等温截面相图在富 Zr 侧出现的液相区设计合金成分，首次在该成分区域制备出 Zr-Cu-Al 非晶薄带。

本实验获得的相平衡实验结果，将作为 Zr 基和 Cu 基合金热力学数据库的一个重要组成部分，并为 Zr-Cu-Al 和 Zr-Cu-Ni 三元相图的热力学计算提供实验依据。同时，为 Zr 基非晶合金成分设计提供重要的理论指导。

关键词：锆基非晶薄带；相图；成分设计

Abstract

Zirconium-based metallic glasses are widely used as structural material, micromodule and erosion-proof alloys in the field of mechanism, chemical engineering, petroleum, aviation, spaceflight and energy due to their high strength, high rigidity and good anti-oxidation. As a competitive candidate of next generation high strength materials, the fast development of Zr-based bulk metallic glasses (BMGs) is meaningful. Phase diagram has been recognized as an important tool in the design of new materials. Thus, in order to design new Zr-based BMG alloys, it's quite necessary to investigate the phase equilibria of involved systems. In the present work, the experimentally determination of isothermal sections in Zr-Cu-Al and Zr-Cu-Ni systems were carried out. According to the phase equilibria investigated, compositions were designed and Zr-Cu-Al metallic glasses were prepared by fast quenching. Major research contents are listed as follows:

(1) The phase equilibria of the Zr-Cu-Al system at 1000°C and 1100°C are experimentally determined for the first time, and a ternary compound named τ_{10} is firstly found. In addition, a new liquid phase region is discovered at the Zr-riched corner in the isothermal section at 1100°C.

(2) The phase equilibria of the Zr-Cu-Ni system at 1000°C and 1100°C are experimentally determined, and a large liquid phase region is found at the Zr-Cu side in both of the two isothermal sections. A complete solid solution phase $Zr_2(Cu,Ni)$ is detected at the Zr-riched corner.

(3) The compositions of Zr-Cu alloys are designed based on the Zr-Cu binary diagram, and in order to study the glass formation ability of Zr-Cu system, the Zr-Cu amorphous ribbons are prepared and analyzed by X-ray diffraction and DSC methods. The compositions of Zr-Cu-Al alloys are designed based on the discovery of new liquid phase at Zr-riched corner in the 1100°C isothermal section of Zr-Cu-Al system determined by this work, amorphous ribbons are firstly prepared by rapid quenching and analyzed by X-ray diffraction and DSC methods.

The obtained results in this work can be applied to establish the thermodynamic database of the Zr-based and Cu-based alloys, and provide experimental data for the thermodynamic analysis of Zr-Cu-Al and Zr-Cu-Ni systems, and provide important theoretical guidance on designing the composition of the Zr-based metallic glasses.

Keywords: Zr-based amorphous ribbons; Phase diagram; Composition design

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	II
第一章 绪 论	1
1.1 非晶材料和非晶合金的发展概况	1
1.2 非晶合金的制备和形成条件	2
1.2.1 非晶合金的制备方法.....	2
1.2.2 非晶合金形成条件.....	6
1.2.3 非晶合金形成能力判据.....	10
1.3 相图在非晶合金中的应用	15
1.4 相图测定方法	15
1.5 本论文的研究目的及内容	17
参 考 文 献	18
第二章 样品制备及实验方法	21
2.1 相图实验测定	21
2.1.1 合金样品的制备.....	21
2.1.2 热处理方法.....	21
2.1.3 显微组织观察.....	22
2.1.4 成分分析.....	22
2.1.5 X-ray 晶体结构分析	22
2.1.6 相转变温度的测定.....	22
2.2 非晶合金制备	23
2.2.1 实验设备.....	23
2.2.2 非晶合金的成分设计	23
2.2.3 非晶薄带的制备	24
2.2.4 XRD 和 DSC 分析.....	24

第三章 Zr-Cu-Al 三元系相平衡的实验测定	25
3.1 引言	25
3.2 Zr-Cu-Al 三元系的实验相图信息	25
3.2.1 基础二元系	25
3.2.2 Zr-Cu-Al 三元系	27
3.3 Zr-Cu-Al 三元系等温截面相平衡的实验测定	27
3.3.1 实验方法	27
3.3.2 Zr-Cu-Al 三元系的实验结果与讨论	28
3.4 本章小结	33
参 考 文 献	34
第四章 Zr-Cu-Ni 三元系相平衡的实验测定	56
4.1 引言	56
4.2 Zr-Cu-Ni 三元系的实验相图信息	56
4.2.1 基础二元系	56
4.2.2 Zr-Cu-Ni 三元系	57
4.3 Zr-Cu-Ni 三元系等温截面相平衡的实验测定	57
4.3.1 实验方法	57
4.3.2 Zr-Cu-Ni 三元系的实验结果与讨论	58
4.4 本章小结	62
参 考 文 献	63
第五章 Zr-Cu 二元系与 Zr-Cu-Al 三元系带状非晶合金的制备与表征	80
5.1 引言	80
5.2 Zr-Cu 二元系带状非晶合金的制备与表征	80
5.2.1 Zr-Cu 二元系带状非晶的制备	80
5.2.2 Zr-Cu 二元系带状非晶合金的表征	81
5.3 Zr-Cu-Al 三元系带状非晶合金的制备与表征	82
5.3.1 Zr-Cu-Al 三元系带状非晶的制备	82

5.3.2 Zr-Cu-Al 三元系带状非晶合金的表征	83
5.4 本章小结	84
参 考 文 献	85
第六章 总结	96
致 谢.....	97
攻读硕士学位期间科研成果	98

Contents

Abstract (Chinese)	I
Abstract (English)	II
CHAPTER 1 Introduction	1
1.1 Summaries of amorphous alloys.....	1
1.2 Forming mechanism and preparation of amorphous alloys	2
1.2.1 Preparing method of amorphous alloys	2
1.2.2 Forming conditions of amorphous alloys	6
1.2.3 Principles of glass formation ability of amorphous alloys.....	10
1.3 Application of phase diagram in amorphous alloys design.....	15
1.4 Determination method of phase diagram	15
1.5 Major purpose and content of this work	17
Reference.....	18
CHAPTER 2 Experimental method.....	21
2.1 Experimental method of phase diagram.....	21
2.1.1 Preparation of alloy method.....	21
2.1.2 Heat treatment method.....	21
2.1.3 Observation of microstructures.....	22
2.1.4 Determination of alloy composition	22
2.1.5 Analyzation of crystal structure by X-ray diffraction	22
2.1.6 Determination of the phase transformation temperature	22
2.2 Preparation and analysis method of amorphous alloys.....	23
2.2.1 Experimental equipments.....	23
2.2.2 Designation of amorphous alloys.....	23
2.2.3 Preparation of amorphous alloys	24
2.2.4 X-ray diffraction and DSC analysis of amorphous ribbons.....	24
CHAPTER 3 Experimental determination of phase equilibria in the	

Zr-Cu-Al system	25
3.1 Introduction.....	25
3.2 Experimental information of the Zr-Cu-Al system	25
3.2.1 Basic binary systems.....	25
3.2.2 Zr-Cu-Al ternary system	27
3.3 Experimental investigation of isothermal sections in the Zr-Cu-Al ternary system	27
3.3.1 Experimental method	27
3.3.2 Experimental results and discussion of the Zr-Cu-Al ternary system ..	28
3.4 Conclusions.....	33
Reference.....	34
 CHAPTER 4 Experimental determination of phase equilibria in the	
Zr-Cu-Ni system	56
4.1 Introduction.....	56
4.2 Experimental information of the Zr-Cu-Ni system	56
4.2.1 Basic binary systems.....	56
4.2.2 Zr-Cu-Ni ternary system	57
4.3 Experimental investigation of isothermal sections in the Zr-Cu-Ni ternary system	57
4.3.1 Experimental method	57
4.3.2 Experimental results and discussion of the Zr-Cu-Ni ternary system ..	58
4.4 Conclusions.....	62
Reference.....	63
 CHAPTER 5 Preparation and analysis of Zr-Cu and Zr-Cu-Al	
amorphous ribbons	80
5.1 Introduction.....	80
5.2 Preparation and analysis of Zr-Cu amorphous ribbons	80
5.2.1 Preparation of Zr-Cu amorphous ribbons	80

5.2.2 Analysis of Zr-Cu amorphous ribbons	81
5.3 Preparation and analysis of Zr-Cu-Al amorphous ribbons	82
5.3.1 Preparation of Zr-Cu-Al amorphous ribbons	82
5.3.2 5.2.2 Analysis of Zr-Cu-Al amorphous ribbons.....	83
5.4 Conclusions	84
Reference.....	85
CHAPTER 6 Conclusions	96
Acknowledges	97
Publications	98

第一章 绪 论

1.1 非晶材料和非晶合金的发展概况

固体材料一般分为晶体、准晶体和非晶体三类，理想晶体中原子排列是十分规则的，主要体现在原子具有周期性，或者称为长程有序；准晶体介于晶体与非晶体之间，具有长程的取向序而没有长程的平移对称序（周期性）；非晶体则是长程无序而短程有序的（一般认为在 10^{-10}m 范围内有序），是一类很重要的无序固体，属于热力学亚稳态结构。这种结构特点导致非晶态材料具有一般晶态材料所不具备的很多卓越的力、热、光、电、磁等物理性质和其他独特的化学性质，对非晶态物质的研究已经成为一个重要的课题。

非晶态材料包括传统的氧化物玻璃、非氧化物玻璃、非晶态高分子聚合物、非晶态半导体、非晶态合金等等。非晶态合金又称金属玻璃，作为非晶态材料的重要分支，是上世纪六十年代初才发展起来的。1958 年，Turnbull 等人通过对氧化物玻璃、陶瓷玻璃和金属玻璃的相似性讨论，确认了液态过冷对非晶态形成的影响，预言了合成金属玻璃的可能性，揭开了非晶合金研究的序幕^[1]。1960 年，美国加州理工大学的 Duwez 等人^[2]采用熔体快速冷却的方法（急冷法）首先制得了 Au-Si 非晶合金，虽然它在室温下不稳定，但由于其独特的无序结构，兼有一般金属和玻璃的特性，具有独特的物理性能^[3]，因而引起了研究者广泛的关注和极大的兴趣，成为非晶态金属合金实验制备的先驱。后来，Turnbull、陈鹤寿等人在 Duwez 小组制备的 Au-Si、Pd-Si 和 Pd-Cu-Si 非晶合金中证实了玻璃转变的存在^[4]。Turnbull 提出的抑制过冷液体中形核的理论作为非晶形成能力的判据被证明是有效的，而且是迄今为止最有效的判据之一。

20 世纪 70 年代到 80 年代，非晶合金研究在学术及应用上都是非常活跃的领域，人们得到了很多不同体系和种类的非晶合金，积累了非晶合金在科学和工程方面的大量数据，非晶合金在不少领域得到了应用。但由于以 Au-Si 系为代表的第一代非晶合金的形成需要大于 10^6K/s 的冷却速率，所以形成的非晶合金只能是很薄的条带或细丝状，极大地限制了非晶合金的应用范围。80 年代发展起来的机械合金化、固相反应等制备非晶合金的新方法虽有利于人们对非晶合金形

成机制的理解，但也没有从根本上解决这一难题^[3-6]。几十年来，作为非晶合金应用研究的瓶颈，寻求具有很强非晶形成能力并制备出大块金属玻璃（Bulk Metallic Glass, BMG）一直是非晶领域内的科学家们所追求的目标。第二代非晶合金在 90 年代出现，井上明久^[7]等开始系统研究一系列多组元合金族的非晶形成能力（Glass Forming Ability, GFA）。他们采用金属模浇铸（metal mold casting）方法系统评估合金熔体转变成非晶合金的临界冷却速率，获得了 La 基^[8]、Mg 基^[9]、Zr 基^[10,11]、Fe 基^[12-14]、Ti 基^[15]、Ni 基^[16]等具有很强非晶形成能力的大块金属玻璃体系，能形成直径为 1~30mm 的非晶棒等。同一时期，加州理工学院的 Peter 和 Johnson 等^[17]发现了迄今为止非晶形成能力最好的 Zr-Ti-Cu-Ni-Be 合金系，其非晶形成能力已接近传统氧化物玻璃，金属玻璃棒的直径最大可达到十多厘米，重达 20 多公斤，临界冷却速率在 1K/s 左右，大大低于 Au-Si 系利用急冷法所得的 10^6 K/s 的冷却速率。由于其简单的制备工艺，优异的合金性能（如高强度、抗腐蚀、延展性能好等），使它具有很大的应用潜力。而且这种多组元大块金属玻璃还具有热稳定性高、过冷液相区宽的特点，在基础研究方面也具有重要意义^[18-19]。多组元大块非晶合金的发现突破了传统非晶合金在尺寸上的限制而具有更广泛的应用前景和理论研究价值。表 1.1 详细列举了主要大块金属玻璃体系的发展概况。

1.2 非晶合金的制备和形成条件

1.2.1 非晶合金的制备方法

经过近年来的发展，非晶合金的制备已有多种方法。对于非晶形成能力较弱的合金系，可以采用冷却滚甩带的方式制备成非晶薄带；非晶形成能力较强的合金系，在较低的冷却速率就可以形成非晶。因此一些传统的成型工艺都可用于制备大体积非晶，例如熔剂包敷、金属模铸造、负压成型、压铸成型、水淬法、喷射-吸铸、定向凝固、射流成型等。这些方法各具特点，其共同点在于在制备过程中必须既要避免非均匀成核，又要保证足够的冷却速度。下面简要介绍几种大块金属玻璃的成型方法和特点。

表 1.1 大块金属玻璃体系开发年代和成分

Fig. 1.1 The development of Bulk metallic glass systems

I .Nonferrous metal base	Years
Mg-Ln-M (Ln=Lanthanide metal, M=Ni, Cu or Zn)	1988
Ln-Al-TM (TM=VI-VII group transition metal)	1989
Ln-Ga-TM	1989
Zr-Al-TM	1990
Zr-Ti-Al-TM	1990
Ti-Zr-TM	1993
Zr-Ti-TM-Be	1993
Zr-(Nb, Pd)-Al-TM	1995
Pd-Cu-Ni-P	1996
Pd-Ni-Fe-P	1996
Pd-Cu-Be-Si	1997
Ti-Ni-Cu-Sn	1998
II . Ferrous Group metal base	
Fe-(Al, Ga)-(P, C, B, Si, Ge)	1995
Fe-(Nb, Mo)-(Al, Ga)- (P, B, Si)	1995
Co-(Al, Ga)-(P, B, Si)	1996
Fe-(Zr, Hf, Nb)-B	1996
Co-Fe-(Zr, Hf, Nb)-B	1996
Ni-(Zr, Hf, Nb)-B	1996
Fe-Co-Ln-B	1998
Fe-(Nb, Cr, Mo)-(P, C, B)	1999
Ni-(Nb, Cr, Mo)-(P, B)	1999

1.1.2.1 熔剂包敷法

熔剂包敷法早期制备块体非晶所采用的非均匀形核技术。根据经典形核理论,要降低结晶形核必须抑制非均质形核,即控制容器壁或其它外来相的非均质形核作用,降低均质形核速率,达到最大的过冷度,从而提高玻璃形成能力。具体技术措施可通过熔炼时提高过热温度(如达到熔点温度以上 250K)、采用电磁悬浮熔化、无容器壁冷凝的落管技术、以 B_2O_3 熔剂包裹吸收熔体表面乃至内部的杂质使合金纯化以控制非自发形核的发生。运用抑制非均质形核方法制备大块非晶合金时首先要求合金具有较高的玻璃形成能力,同时要求原材料纯度很高,因为杂质元素 O、C、N 的含量将大大影响熔体的结晶,临界冷却速率随它的含量增加而增大。同时要求结晶的设备环境,高质量的真空系统,合理的加热保温与冷却规范及纯化技术。

1.1.2.2 金属模铸造

金属模铸造是将液态合金直接浇入金属模中,利用金属模导热快实现快速冷却,以获得大块金属玻璃。工艺过程比较简单,也易于操作,但由于金属模的冷却速率有限,所能够制备的大块金属玻璃的尺寸也有限。有限差分析表明,金属模铸造所能达到的冷却速率:当样品直径有 1mm 时为 400K/s,3mm 时为 120K/s,可见当样品尺寸进一步增大时,铸造所能实现的冷却速率降低地很快,不能满足形成很大直径金属玻璃的冷却条件。

1.1.2.3 压力模型铸造

压力模型铸造是首先将合金在熔化腔体中熔化,然后将熔化的合金以一定速率和压力压入金属模型腔体中,以实现快速冷却形成大块非晶。由于液态金属对金属腔体的填充速度很快,并保持较大的压力,与金属模铸造相比,这种方法具有更快的冷却速率,更有利于形成大块非晶。用这种方法还可以直接制备较复杂形状的大体积金属玻璃零件。

1.1.2.4 电弧熔炼吸铸法

这项技术是将电弧熔炼合金技术与铜模铸造技术融为一体。既利用电弧熔炼合金的无污染、均匀性好的优点,又利用了吸铸技术熔体充型好,铜模冷却快的长处。特别是这种技术使合金的熔炼、充型、凝固过程在真空腔内通过一次抽真空来完成,属于一种短流程制备方法。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库